

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

05.2.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月25日
Date of Application:

出願番号 特願2003-047857
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP2003-047857]

出願人 TDK株式会社
Applicant(s):

RECEIVED

25 MAR 2004

WIPO

PCT

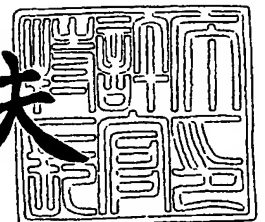
Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-04801

【提出日】 平成15年 2月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01F 1/11

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 皆地 良彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 伊藤 昇

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100100077

【弁理士】

【氏名又は名称】 大場 充

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 085823

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェライト磁石粉末、焼結磁石、ボンド磁石、磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $AFe^{2+}_a(1-x)Zn_{ax}Fe^{3+}_bO_{27}$ (ただし、AはSr, Ba, Ca, Pbのうちの少なくとも1種以上) で表されるフェライト磁石粉末であって、

$$0.05 \leq x \leq 0.80、$$

$$1.7 \leq a \leq 2.2、$$

$$14 \leq b \leq 17 \text{であることを特徴とするフェライト磁石粉末。}$$

【請求項2】 X線回折により同定される結晶相はW相を主相とすることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁石粉末。

【請求項3】 飽和磁化が5.1 kG以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のフェライト磁石粉末。

【請求項4】 組成式 $AFe^{2+}_a(1-x)Zn_{ax}Fe^{3+}_bO_{27}$ (ただし、AはSr, Ba, Ca, Pbのうちの少なくとも1種以上) で表される焼結磁石であって、

$$0.05 \leq x \leq 0.80、$$

$$1.7 \leq a \leq 2.2、$$

$$14 \leq b \leq 17 \text{であることを特徴とする焼結磁石。}$$

【請求項5】 A元素 (ただし、AはSr, Ba, Ca, Pbのうちの少なくとも1種以上) と Fe^{2+} および Fe^{3+} とを含む六方晶W型フェライトをモル比で90%以上含む焼結磁石であって、

前記六方晶W型フェライトの Fe^{2+} サイトの一部がZnで置換されていることを特徴とする焼結磁石。

【請求項6】 飽和磁化が5.1 kG以上であることを特徴とする請求項4または5に記載の焼結磁石。

【請求項7】 組成式 $AFe^{2+}_a(1-x)Zn_{ax}Fe^{3+}_bO_{27}$ (ただし、AはSr, Ba, Ca, Pbのうちの少なくとも1種以上) で表され、

$$0.05 \leq x \leq 0.80、$$

1. $7 \leq a \leq 27$ 、
14 $\leq b \leq 17$ であるフェライト磁石粉末と、
前記フェライト磁石粉末を分散、保持する樹脂相と、
を備えたことを特徴とするボンド磁石。

【請求項8】 基体と、
前記基体上に形成される磁性層とを備えた磁気記録媒体であって、
前記磁性層は、
組成式 $AFe^{2+}_a(1-x)Zn_{ax}Fe^{3+}_bO_{27}$ (ただし、AはSr, Ba, Ca, Pbのうちの少なくとも1種以上) で表されるフェライト構造を含み、
前記組成式中、 $0.05 \leq x \leq 0.80$ 、

1. $7 \leq a \leq 27$ 、
14 $\leq b \leq 17$ であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項9】 前記磁性層の飽和磁化は5.2 kG以上であることを特徴とする請求項8に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハードフェライト材料、特に六方晶W型フェライト磁石の磁気特性向上に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、 $SrO \cdot 6Fe_2O_3$ に代表されるマグネトプランバイト型六方晶フェライト、つまりM型フェライトがフェライト焼結磁石の主流をなしてきた。このM型フェライト磁石については、フェライト結晶粒径を単磁区粒径に近づけること、フェライト結晶粒を磁気異方性方向に揃えることおよび高密度化することを主眼に高性能化の努力が続けられてきた。その努力の結果、M型フェライト磁石の特性はその上限に近づいており、飛躍的な磁気特性の向上を望むのは難しい状況にある。

【0003】

M型フェライト磁石を凌駕する磁気特性を示す可能性をもつフェライト磁石として、W型のフェライト磁石が知られている。W型フェライト磁石はM型フェライト磁石より飽和磁化 ($4\pi I_s$) が10%程度高く、異方性磁界が同程度である。特表2000-501893号公報には、 $SrO \cdot 2(FeO) \cdot n(Fe_2O_3)$ であり、 n が7.2~7.7を満足する組成からなり、焼結体の平均結晶粒径が $2\mu m$ 以下、 $(BH)_{max}$ が5MGOe以上のW型フェライト磁石が開示されている。このW型フェライト磁石は、1) SrO_3 と Fe_2O_3 を所要のモル比で混合する、2) 原料粉末にCを添加する、3) 仮焼する、4) 仮焼後にCaO、 SiO_2 、Cをそれぞれ添加する、5) 平均粒径 $0.06\mu m$ 以下に粉碎する、6) 得られた粉碎粉を磁場中で成形する、7) 非酸化性雰囲気中で焼結する、の各工程を経て製造されることが記載されている。

また、特開2001-85210号公報では、従来のM型フェライトよりも優れた磁気特性をもつフェライト系焼結磁石を得るために、W型フェライト相に、マグネタイト相の一種または二種を混合させた複合材料で焼結磁石を構成することを開示している。

【0004】

【特許文献1】

特表2000-501893号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献2】

特開2001-85210号公報 (図4)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記した特表2000-501893号公報では、その実施例で飽和磁化 $4\pi I_s$ が5.0kGのフェライト磁石を得ることができることが示されている。しかしながら、より高い飽和磁化 $4\pi I_s$ を示すフェライト磁石が求められている。

一方、上記した特開2001-85210号公報では、その実施例で5.22kG、5.12kG、5.06kGという高い残留磁束密度 B_r を示すフェライト磁石を得ることができることが示されている。ここで、特開2001-852

10号公報では飽和磁化 $4\pi I_s$ に関する直接の記載はないが、一般的に、残留磁束密度 B_r は、「残留磁束密度 B_r =飽和磁化 $4\pi I_s$ ×配向度×密度」という式で算出される（なお、本発明において、飽和磁化 $4\pi I_s$ は、この式に基づいて算出することを予め注記する）。よって、特開2001-85210号公報の残留磁束密度 B_r の値から換算すると、飽和磁化 $4\pi I_s$ については5.44 kG以上の値が得られているものと推察される。しかしながら、特開2001-85210号公報において高い残留磁束密度 B_r が得られているのは、W型フェライト相と、マグネタイト相（飽和磁化 $4\pi I_s=6.0$ kG）との混相のものである。マグネタイト相がソフト磁性相であることを鑑みると、特開2001-85210号公報に記載の手法によれば、BH曲線における減磁曲線の角型性に悪影響を及ぼしてしまう。磁石では、角型性も重要な要素であり、残留磁束密度 B_r および飽和磁化 $4\pi I_s$ の値が向上したとしても、角型性が低いものは磁石としての実際に発揮できる特性は低い。

したがって本発明は、従来よりも高い飽和磁化 $4\pi I_s$ および残留磁束密度 B_r を示すハードフェライト材料等を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

かかる目的のもと、本発明者は従来よりも高い飽和磁化 $4\pi I_s$ および残留磁束密度 B_r を示すハードフェライト材料を得るために様々な検討を行った。その結果、W型フェライトにおける Fe^{2+} サイトの一部を、一定の範囲内でZnに置換することが、高い飽和磁化 $4\pi I_s$ および残留磁束密度 B_r を得るために極めて有効であることを知見した。すなわち、本発明は、組成式 $AFe^{2+}_a(1-x)Zn_{ax}Fe^{3+}_bO_{27}$ （ただし、AはSr, Ba, Ca, Pbのうちの少なくとも1種以上）で表されるフェライト磁石粉末であって、 $0.05 \leq x \leq 0.80$ 、 $1.7 \leq a \leq 2.2$ 、 $14 \leq b \leq 17$ であることを特徴とするフェライト磁石粉末である。本発明のフェライト磁石粉末において、X線回折により同定される結晶相はW相を主相とする。ここで、本発明において、X線回折強度から算定されるW相のモル比が90%以上のときに、W相が主相であると称する。本発明のフェライト磁石粉末によれば、W相を単相とする、すなわち、W相のモル比をほぼ10

0%とすることも可能である。また、本発明のフェライト磁石粉末は、飽和磁化が5.1 kG以上という優れた特性を示す。

【0007】

さらに本発明は、組成式 $AFe^{2+}_a(1-x)Zn_{ax}Fe^{3+}_bO_{27}$ (ただし、AはSr, Ba, Ca, Pbのうちの少なくとも1種以上) で表され、 $0.05 \leq x \leq 0.80$ 、 $1.7 \leq a \leq 2.2$ 、 $1.4 \leq b \leq 1.7$ であることを特徴とする焼結磁石を提供する。さらにまた、本発明は、A元素 (ただし、AはSr, Ba, Ca, Pbのうちの少なくとも1種以上) と Fe^{2+} および Fe^{3+} とを含む六方晶W型フェライトをモル比で90%以上含む焼結磁石であって、六方晶W型フェライトの Fe^{2+} サイトの一部がZnで置換されていることを特徴とする焼結磁石を提供する。これらの焼結磁石は、飽和磁化が5.1 kG以上という優れた特性を示す。

また、本発明は、組成式 $AFe^{2+}_a(1-x)Zn_{ax}Fe^{3+}_bO_{27}$ (ただし、AはSr, Ba, Ca, Pbのうちの少なくとも1種以上) で表され、 $0.05 \leq x \leq 0.80$ 、 $1.7 \leq a \leq 2.2$ 、 $1.4 \leq b \leq 1.7$ であるフェライト磁石粉末と、このフェライト磁石粉末を分散、保持する樹脂相と、を備えたことを特徴とするボンド磁石を提供する。

さらにまた、本発明は、基体と、この基体上に形成される磁性層とを備えた磁気記録媒体を提供する。ここで、磁気記録媒体としては、磁気ヘッド、フレキシブルディスク等の薄膜型の磁気記録媒体、磁気テープ等の塗布型の磁気記録媒体が広く包含される。本発明では、この磁性層を組成式 $AFe^{2+}_a(1-x)Zn_{ax}Fe^{3+}_bO_{27}$ (ただし、AはSr, Ba, Ca, Pbのうちの少なくとも1種以上) で表されるフェライト構造を含むものとし、かつ組成式中、 $0.05 \leq x \leq 0.80$ 、 $1.7 \leq a \leq 2.2$ 、 $1.4 \leq b \leq 1.7$ の範囲で設定する。本発明の磁気記録媒体では、この磁性層の飽和磁化を5.2 kG以上にすることができる。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のフェライト磁石粉末について詳細に説明する。

W型フェライトとして、Zn-W型フェライト、Fe-W型のフェライトがあ

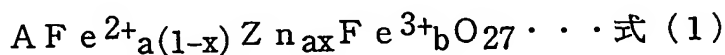
る。Znをその組成に含むZn-W型フェライトは、Fe-W型のフェライトよりも高い残留磁束密度Brを示す。また、Zn-W型フェライトは大気中で焼成が可能であるため、量産しやすいという利点がある。その一方で、Zn-W型フェライトは異方性磁界が低いために、保磁力Hcjが低いという問題がある。この問題を解消し、高特性のW型フェライトを得るために、本発明では、Fe²⁺をその組成に含むFe-W型のフェライトのFe²⁺サイトの一部をZnで置換することを提案する。Fe-W型のフェライトのFe²⁺サイトの一部をZnで置換することにより、磁気特性が高い、特に高い飽和磁化4πIsおよび残留磁束密度Brを示す新規なW型フェライトを得ることができる。

ここで、本発明では、W相のモル比が90%以上のときに、W相が主相であると称する。磁気特性の観点から、W相のモル比は90%以上がよく、好ましくは95%以上、より好ましくは99%以上、さらに好ましくはほぼ100%（W単相）である。本願におけるモル比は、W型フェライト、M型フェライト、ヘマタイト、スピネルそれぞれの粉末試料を所定比率で混合し、それらのX線回折強度から比較算定することにより算出するものとする（後述する実施例でも同様）。

【0009】

本発明者は、従来のW単相（またはW相を主相）よりも高い磁気特性を得るために様々な検討を行った。その結果、以下の式（1）に示すように、Fe²⁺サイトの一部をZnで置換することが、極めて有効であることを知見したのである。こうした置換を行うことで、W相を単相（またはW相を主相）としつつ、高い飽和磁化4πIsおよび残留磁束密度Brを兼備したW型フェライトを得ることができる。

【0010】



式（1）中、

$$0.05 \leq x \leq 0.80、$$

$$1.7 \leq a \leq 2.2、$$

$14 \leq b \leq 17$ である。また、Aは、Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素である。

【0011】

Aとしては、SrおよびBaの少なくとも1種が好ましく、磁気特性の観点からSrが特に好ましい。なお、上記式(1)において $a(1-x)$ 、 ax および b はそれぞれモル比を表す。

【0012】

次に、式(1)中における x 、 a および b の限定理由を説明する。

Fe²⁺サイトに対するZn置換量を示す x は、 $0.05 \leq x \leq 0.80$ の範囲とする。この範囲でFe²⁺サイトの一部をZnで置換することにより、飽和磁化 $4\pi I_s$ および残留磁束密度 B_r を向上させることができる。 x が0.05未満では、置換による効果を十分に享受することができない。一方、置換量が増えるにつれて徐々に飽和磁化 $4\pi I_s$ および残留磁束密度 B_r が向上するが、飽和磁化 $4\pi I_s$ および残留磁束密度 B_r はともに x が0.5近辺でピーク値を示し、 x が0.8を超えると残留磁束密度 B_r がZn置換前とほぼ同等の値を示す。よって、 x は、 $0.05 \leq x \leq 0.80$ の範囲とする。 x の望ましい範囲は $0.10 \leq x \leq 0.70$ 、より望ましい範囲は $0.30 \leq x \leq 0.70$ である。

【0013】

上記 x とともに、Fe²⁺サイトに対するZn置換量を左右する a は、 $1.7 \leq a \leq 2.2$ の範囲とする。 a が1.7未満になると、飽和磁化 $4\pi I_s$ がW相よりも低いM相、Fe₂O₃（ヘマタイト）相が生成して、飽和磁化 $4\pi I_s$ が低下してしまう。一方、 a が2.2を超えると、スピネル相が生成して、保磁力 H_cj が低下してしまう。よって、 a は、 $1.7 \leq a \leq 2.2$ の範囲とする。 a の望ましい範囲は $1.8 \leq a \leq 2.1$ 、より望ましい範囲は $1.9 \leq a \leq 2.1$ である。

【0014】

Fe³⁺の割合を示す b は、 $1.4 \leq b \leq 1.7$ の範囲とする。 b が1.4未満になると、スピネル相が生成して保磁力 H_cj が低下する。一方、 b が1.7を超えると、M相、Fe₂O₃（ヘマタイト）相が生成して、飽和磁化 $4\pi I_s$ が低下してしまう。よって、 b は、 $1.4 \leq b \leq 1.7$ の範囲とする。 b の望ましい範囲は $1.5 \leq b \leq 1.7$ 、より望ましい範囲は $1.5.5 \leq b \leq 1.7$ である。

【0015】

フェライト磁石粉末の組成は、蛍光X線定量分析などにより測定することができる。また、本発明は、A元素（Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素）、Fe、Zn以外の元素の含有を排除するものではない。これらの元素の他、例えばSi、Ca等の元素を含有していてもよい。

【0016】

以上、本発明のフェライト磁石粉末について詳述したが、本発明のフェライト磁石粉末はボンド磁石、焼結磁石のいずれとしても用いることができる。よって、上述した本発明のフェライト磁石粉末としては、仮焼粉末、仮焼および本焼成を経た後に粉砕された粉末、仮焼後に粉砕した後、熱処理された粉末、のいずれの形態も含まれる。

【0017】

本発明のフェライト磁石粉末をボンド磁石とする場合には、その平均粒径を0.1～5 μm とすることが望ましい。ボンド磁石用粉末のより望ましい平均粒径は0.1～2 μm 、さらに望ましい平均粒径は、0.1～1 μm である。一方、本発明のフェライト磁石粉末を焼結磁石とする場合には、その平均粒径を0.1～2 μm とすることが望ましい。焼結磁石用粉末のより望ましい平均粒径は0.1～1 μm 、さらに望ましい平均粒径は、0.1～0.8 μm である。詳しくは後述するが、本発明のフェライト磁石粉末を用いて焼結磁石を作製した場合には、5.1 kG以上の飽和磁化 $4\pi I_s$ および4.5 kG以上の残留磁束密度 B_r を得ることができる。このように、本発明のフェライト磁石粉末は従来よりも高い残留磁束密度 B_r を有するため、このフェライト磁石粉末を応用することにより、一般に次に述べるような効果が得られ、優れた応用製品を得ることができる。すなわち、従来のフェライト製品と同一形状であれば、磁石から発生する残留磁束密度 B_r を増やすことができるため、モータであれば高トルク化を実現でき、スピーカーやヘッドホンであれば磁気回路の強化により、リニアリティーのよい音質が得られるなど応用製品の高性能化に寄与できる。また、従来と同じ機能でよいとすれば、磁石の大きさ（厚み）を小さく（薄く）でき、小型軽量化（薄型化）に寄与できる。

【0018】

次に、図1を用いて本発明の焼結磁石の製造方法について説明する。本発明の焼結磁石の製造方法は、配合工程（ステップS101）、仮焼工程（ステップS103）、解砕工程（ステップS105）、粉碎工程（ステップS107）、磁場成形工程（ステップS109）、熱処理工程（ステップS111）、本焼成工程（ステップS113）を含む。 Fe^{2+} は大気中では Fe^{3+} になりやすいため、本発明の焼結磁石の製造方法では、 Fe^{2+} を安定制御するために熱処理温度、焼成雰囲気等を制御している。以下、各工程について説明する。

【0019】

<配合工程（ステップS101）>

まず、 Fe_2O_3 （ヘマタイト）粉末および ZnO 粉末を準備する。また、本発明において、A元素としてSrを選択した場合には SrCO_3 粉末をさらに準備する。そして、 SrCO_3 粉末、 Fe_2O_3 （ヘマタイト）粉末、 ZnO 粉末を、その主組成が上記した式（1）になるように秤量する。秤量後、湿式アトライタ等で1～3時間混合・粉碎する。

【0020】

<仮焼工程（ステップS103）>

次いで、配合工程（ステップS101）で得られた混合粉末材料を1100～1350℃で仮焼する。この仮焼を窒素ガスやアルゴンガスなどの非酸化性雰囲気中で行うことにより、 Fe_2O_3 （ヘマタイト）粉末中の Fe^{3+} が還元されてW型フェライトを構成する Fe^{2+} が発生し、W型フェライトが構成される。但し、この段階で Fe^{2+} の量を十分に確保できなければ、W相の他にM相またはヘマタイト相が存在することになる。なお、W単相のフェライトを得るためには、酸素分圧を調整することが有効である。酸素分圧を下げると、 Fe^{3+} が還元されて Fe^{2+} が生成するためである。

【0021】

<解砕工程（ステップS105）>

仮焼体は一般に顆粒状なので、これを解砕することが好ましい。解砕工程（ステップS105）では、振動ミル等を用い、平均粒径が0.5～10 μm になる

まで解砕する。

<粉砕工程 (ステップ S107) >

続く、粉砕工程 (ステップ S107) では、解砕粉末をアトライタやボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉砕して $1\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 0.8\ \mu\text{m}$ に粉砕する。また、この段階で、還元効果のあるカーボン粉末を添加することが、W型フェライトを単相に近い状態 (または単相) で生成させる上で有効である。なお、保磁力 H_{cj} の向上や結晶粒径の調整のために、粉砕に先立って CaCO_3 と SiO_2 、或いはさらに Al_2O_3 や Cr_2O_3 等の粉末を添加してもよい。

【0022】

<磁場成形工程 (ステップ S109) >

粉砕後、湿式または乾式で成形を行う。配向度を高くするためには、湿式成形を行うことが好ましいため、以下では湿式成形を行う場合について説明する。

湿式成形を採用する場合は、湿式粉砕後のスラリーを濃縮して湿式成形用スラリーを調製する。濃縮は、遠心分離やフィルタープレス等によって行えばよい。この際、フェライト磁石粉末が湿式成形用スラリー中の $30\sim 80\ \text{wt}\%$ を占めることが望ましい。また、分散媒としての水には、グルコン酸 (塩)、ソルビトール等の界面活性剤を添加することが望ましい。次いで、湿式成形用スラリーを用いて磁場成形を行う。成形圧力は $0.1\sim 0.5\ \text{ton}/\text{cm}^2$ 程度、印加磁場は $5\sim 15\ \text{kOe}$ 程度とすればよい。なお、分散媒は水に限らず、非水系のものでよい。非水系の分散媒を用いる場合には、トルエンやキシレン等の有機溶媒を用いることができる。非水系の分散媒として、トルエンまたはキシレンを用いる場合には、オレイン酸等の界面活性剤を添加することが望ましい。

【0023】

<熱処理工程 (ステップ S111) >

本工程では、成形体を $100\sim 450^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $200\sim 350^\circ\text{C}$ の低温で、 $1\sim 4$ 時間保持する熱処理を行う。この熱処理を大気中で行うことにより、 Fe^{2+} の一部が酸化されて Fe^{3+} になる。つまり、本工程では、 Fe^{2+} から Fe^{3+} への反応をある程度進行させることにより、 Fe^{2+} 量を所定量に制御する

のである。また、本工程において、分散媒が除去される。

<本焼成工程（ステップS113）>

続く本焼成工程（ステップS113）では、成形体を1100～1270℃、より好ましくは1160～1240℃の温度で0.5～3時間、焼成する。焼成雰囲気は、仮焼工程（ステップS103）と同様の理由により、非酸化性雰囲気中とする。

【0024】

以上の工程を経ることにより、本発明の焼結磁石を得ることができる。 Fe^{2+} サイトの一部をZnで置換したことを特徴とする本発明の焼結磁石によれば、5.1kG以上、さらには5.2kG以上の飽和磁化 $4\pi\text{Is}$ を得ることができる。また、飽和磁化 $4\pi\text{Is}$ と残留磁束密度 B_r は密接に関係しているため、飽和磁化 $4\pi\text{Is}$ の向上に伴い、残留磁束密度 B_r も4.6kG以上、さらには4.7kG以上まで向上する。また、以上の工程を経ることで、W相を主相とする焼結磁石、さらにはW相を単相とする焼結磁石を得ることができる。

【0025】

以上、焼結磁石の製造方法について詳述したが、本発明のフェライト磁石粉末を用いることで、高特性のボンド磁石を得ることもできる。以下、ボンド磁石の製造方法について述べる。ボンド磁石を製造する際にも、上述した要領で配合工程（ステップS101）、仮焼工程（ステップS103）、解砕工程（ステップS105）、粉碎工程（ステップS107）を行う。このようにして得られた仮焼体は、W相を主相とするか、もしくはW相を単相とする。そして、このフェライト磁石粉末を樹脂、金属、ゴム等の各種バインダと混練し、磁場中または無磁場中で成形する。バインダとしては、NBRゴム、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂が好ましい。成形後、硬化を行なってボンド磁石とする。なお、フェライト磁石粉末をバインダと混練する前に、熱処理を施すことが望ましい。

【0026】

以上、本発明のフェライト磁石粉末、焼結磁石およびボンド磁石について詳述したが、本発明のフェライト磁石粉末を用いたボンド磁石、焼結磁石は所定の形状に加工され、以下に示すような幅広い用途に使用される。例えば、フュエル

ポンプ用、パワーウインド用、ABS（アンチロック・ブレーキ・システム）用、ファン用、ワイパ用、パワーステアリング用、アクティブサスペンション用、スタータ用、ドアロック用、電動ミラー用等の自動車用モータとして用いることができる。また、FDDスピンドル用、VTRキャプスタン用、VTR回転ヘッド用、VTRリール用、VTRローディング用、VTRカメラキャプスタン用、VTRカメラ回転ヘッド用、VTRカメラズーム用、VTRカメラフォーカス用、ラジカセ等キャプスタン用、CD、LD、MDスピンドル用、CD、LD、MDローディング用、CD、LD光ピックアップ用等のOA、AV機器用モータとして用いることができる。また、エアコンコンプレッサー用、冷蔵庫コンプレッサー用、電動工具駆動用、扇風機用、電子レンジファン用、電子レンジプレート回転用、ミキサ駆動用、ドライヤーファン用、シェーバー駆動用、電動歯ブラシ用等の家電機器用モータとしても用いることができる。さらにまた、ロボット軸、関節駆動用、ロボット主駆動用、工作機器テーブル駆動用、工作機器ベルト駆動用等のFA機器用モータとして用いることも可能である。その他の用途としては、オートバイ用発電器、スピーカー・ヘッドホン用マグネット、マグネトロン管、MRI用磁場発生装置、CD-ROM用クランプ、ディストリビュータ用センサ、ABS用センサ、燃料・オイルレベルセンサ、マグネットラッチ等に好適に使用される。

【0027】

本発明には、磁性層を有する磁気記録媒体も包含される。この磁性層は、上述した式（1）で表わされるW型のフェライト相を含む。磁性層の形成には、例えば蒸着法、スパッタ法を用いることができる。スパッタ法で磁性層を形成する場合には、例えば上述した式（1）の組成を有する焼結磁石をターゲットとして用いることもできる。また、塗布型の磁気記録媒体を作製する際には、上述した式（1）で表わされるフェライト磁石粉末をバインダと混練して塗料化し、これを樹脂等からなる基体に塗布し硬化することにより磁性層を形成すればよい。なお、磁気記録媒体としては、磁気ヘッド、フレキシブルディスク、磁気テープ等が挙げられる。

【0028】

【実施例】

以下、具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0029】

以下の手順に従って本発明の焼結磁石を作製した。

原料粉末として、 Fe_2O_3 粉末（1次粒子径： $0.3\ \mu\text{m}$ ）、 SrCO_3 粉末（1次粒子径： $2\ \mu\text{m}$ ）、 ZnO 粉末（1次粒子径： $0.3\ \mu\text{m}$ ）を準備した。これらの原料粉末を、所定の値となるように秤量した。つまり、最終的に得られる焼結磁石の組成が式（1）の範囲内になるように、原料粉末をそれぞれ秤量した。秤量後、湿式アトライタで2時間混合、粉碎した。次いで、粉碎粉末を乾燥して整粒した後、窒素中で 1300°C 、1時間仮焼し、粉末状の仮焼体を得た。その仮焼体 $220\ \text{g}$ を乾式振動ミルにより、10分間粉碎して平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の粉末とした。続いて、仮焼体 $210\ \text{g}$ に対し、 SiO_2 粉末（1次粒子径： $0.01\ \mu\text{m}$ ）、 CaCO_3 粉末（1次粒子径： $1\ \mu\text{m}$ ）、カーボン粉末（1次粒子径： $0.05\ \mu\text{m}$ ）をそれぞれ $0.6\ \text{wt}\%$ 、 $1.4\ \text{wt}\%$ 、 $(0.75-x)/2.5\ \text{wt}\%$ 添加し、ボールミルを用いて40時間湿式粉碎した。なお、スラリー中の仮焼粉末の量は $33\ \text{wt}\%$ である。次に、粉碎終了後のスラリーを遠心分離器で濃縮し、湿式成形用スラリーを作製した。この湿式成形用スラリーを用いて磁場中成形を行った。なお、印加した磁界（縦磁場）は $12\ \text{kOe}$ （ $1000\ \text{kA/m}$ ）であり、成形体は直径 $30\ \text{mm}$ 、高さ $15\ \text{mm}$ の円柱状である。この成形体を 250°C で3時間大気中で熱処理した後、窒素中で昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、最高温度 1200°C で1時間焼成し、 $\text{SrFe}^{2+}_a(1-x)\text{Zn}_{ax}\text{Fe}^{3+}_b\text{O}_{27}$ の組成を有する8種類の焼結体を得た（ a 、 b 、 x の値は表1に示す）。得られた焼結体の上下面を加工した後、最大印加磁場 $25\ \text{kOe}$ のBHトレーサを用いて、以下の要領で磁気特性を評価した。その結果を、表1に併せて示す。また、飽和磁化 $4\pi\ \text{Is}$ 、残留磁束密度 B_r の測定結果を図2、3にそれぞれ示す。なお、表1には、密度および配向度も併せて示してある。

【0030】

【表 1】

試料No.	x	a	b	$4\pi I_s$ (G)	Br (G)	角型性 (%)	密度 (%)	配向度 (%)
1	0	2.01	16.1	4980	4522	92.79	94.7	95.84
2	0.062	2.02	16.1	5140	4661	91.89	94.7	95.71
3	0.13	1.99	15.8	5233	4742	90.10	94.8	95.62
4	0.26	1.98	16.2	5353	4837	90.30	94.7	95.36
5	0.37	2.01	16.0	5446	4898	90.09	94.3	95.42
6	0.51	1.98	15.8	5502	4864	91.20	94.0	94.09
7	0.63	2.01	15.9	5440	4782	91.91	93.6	93.94
8	0.74	2.00	16.1	5283	4565	90.01	93.1	92.86

【0031】

図2および表1から、xの値、つまりZnの置換割合が増えるにつれて、飽和磁化 $4\pi I_s$ が向上することがわかる。但し、xが0.51を超えると、徐々に飽和磁化 $4\pi I_s$ が低下し、xが0.74になるとxが0.26のときと同等の飽和磁化 $4\pi I_s$ を示すため、xは0.8以下とすることが望ましい。

次に図3を見ると、そのピーク値が0.4近辺であることを除けば、残留磁束密度Brについても飽和磁化 $4\pi I_s$ と同様の傾向を示すことがわかる。

以上の結果から、Znの置換割合を示すxの値は0.8以下、さらには0.05～0.75とすることが、飽和磁化 $4\pi I_s$ および残留磁束密度Brを向上させる上で有効であることがわかった。また、xが0.1～0.7の範囲内では、5.2 kG以上の飽和磁化 $4\pi I_s$ および4.6 kG以上の残留磁束密度Brを得ていることから、より望ましいxの値は0.1～0.7であることがわかった。さらに、表1に示した「角型性」の値から、Fe²⁺サイトの一部をZnで置換した場合にも、良好な角型性を示すことがわかった。

【0032】

X線回折装置を用いて、試料No. 1、4、6、8の相状態を同定した結果を図4、5に示す。なお、X線回折の条件は以下の通りである。

X線発生装置: 3 kW、管電圧: 45 kV、管電流: 40 mA

サンプリング幅: 0.02 deg、走査速度: 4.00 deg/min

発散スリット: 1.00 deg、散乱スリット: 1.00 deg

受光スリット: 0.30 mm

【0033】

図4、5に示したX線回折から、試料No. 1、4、6、8は、いずれもW単相であること、つまり、W相のモル比がほぼ100%であることが確認された。つまり、Fe²⁺サイトの一部をZnで置換した試料No. 4、6、8についても、W単相を維持できていることが確認できた。周知の通り、W型フェライトはハードフェライトであることから、W単相を示す焼結体試料はBH曲線の角型性も良好であることはもちろんである。

ここで、試料No. 1、試料No. 4について蛍光X線定量分析法に基づき定量分析を行った結果を表2に示す。表2では、Fe₂O₃、SrO、ZnOの成分量を分析するとともに、Feについて化学分析によりFe²⁺量を求めた結果を示している。試料No. 4の最終組成はSrFe²⁺_{1.47}Zn_{0.51}Fe³⁺_{16.2}O₂₇

(式(1)表記のa=1.98, b=16.2, x=0.26)となっている。X線回折の結果がW単相であることを考慮すると、ZnはFe²⁺のサイトに置換されているものと判断される。仮に、ZnがFe²⁺サイトの一部に取り込まれた、つまりFe²⁺サイトの一部がZnで置換されたのではないとすると、W相以外の異相が生成してしまうからである。

【0034】

【表2】

試料No.	x	Fe ³⁺ 量 (FeO _{1.5} 量)	Fe ²⁺ 量 (FeO量)	SrO	ZnO
1	0	16.1	1.89	1	0
4	0.26	16.2	1.47	1	0.51

【0035】

次に、走査型電子顕微鏡を用いて、試料No. 4、6、8の粒子構造を確認し

た。その顕微鏡写真を図6に示す。図6(a)～(c)は、 Fe^{2+} サイトの一部をZnで置換した焼結体(試料No. 4、6、8)の粒子構造をそれぞれ示している。図6(a)～(c)から、平均結晶粒径 $0.8\mu\text{m}$ の微細かつ均一な組織が得られていることがわかる。

【0036】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、従来よりも高い飽和磁化 $4\pi I$ と残留磁束密度 B_r を示すハードフェライト材料等が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の焼結磁石の製造方法を示すフローチャートである。

【図2】 Znの置換割合と飽和磁化 $4\pi I_s$ との関係を示す図である。

【図3】 Znの置換割合と残留磁束密度 B_r との関係を示す図である。

【図4】 (a)は $x=0$ 、(b)は $x=0.26$ のときのX線回折結果を示す図である。

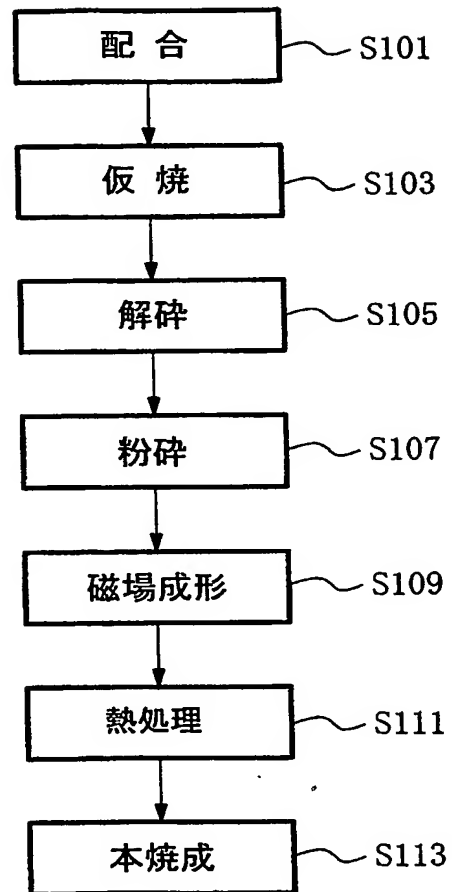
【図5】 (a)は $x=0.51$ 、(b)は $x=0.74$ のときのX線回折結果を示す図である。

【図6】 (a)は試料No. 4、(b)は試料No. 6、(c)は試料No. 8の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

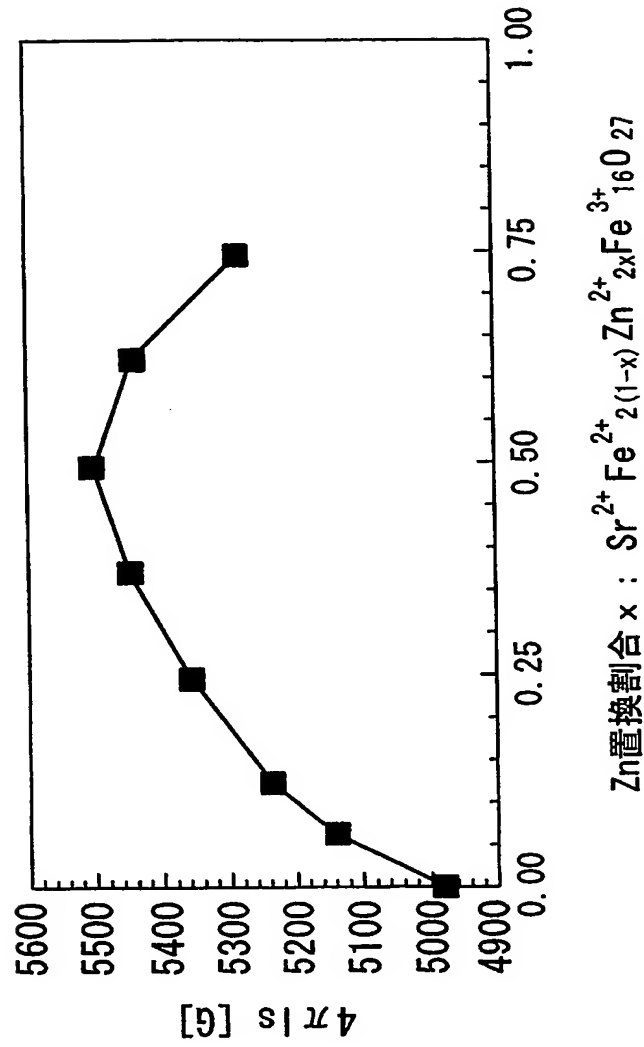
【書類名】

図面

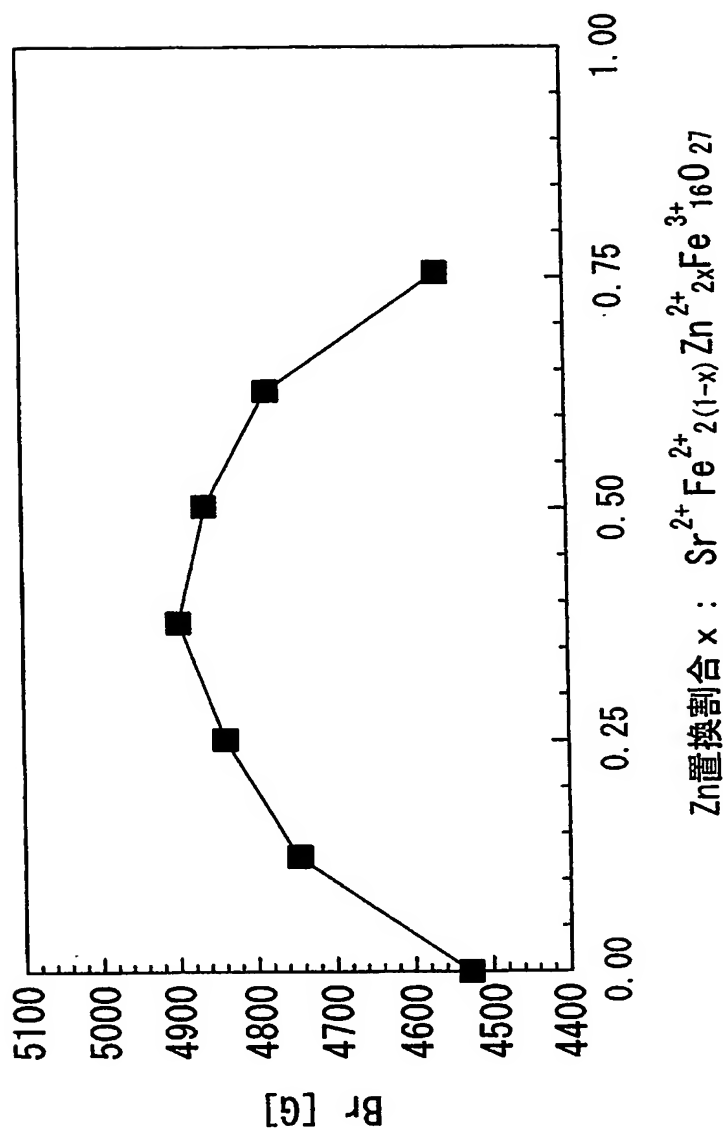
【図 1】



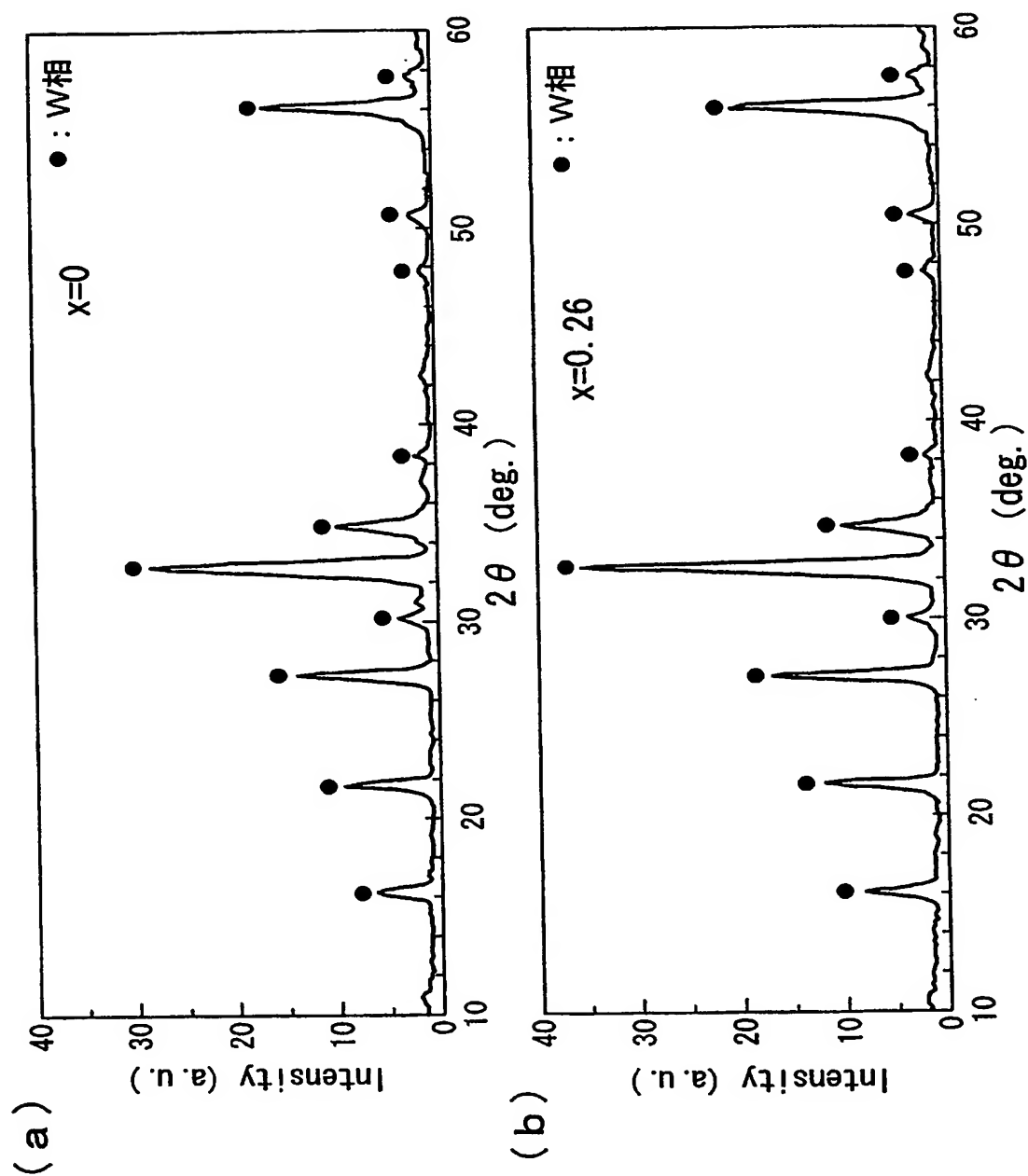
【図 2】



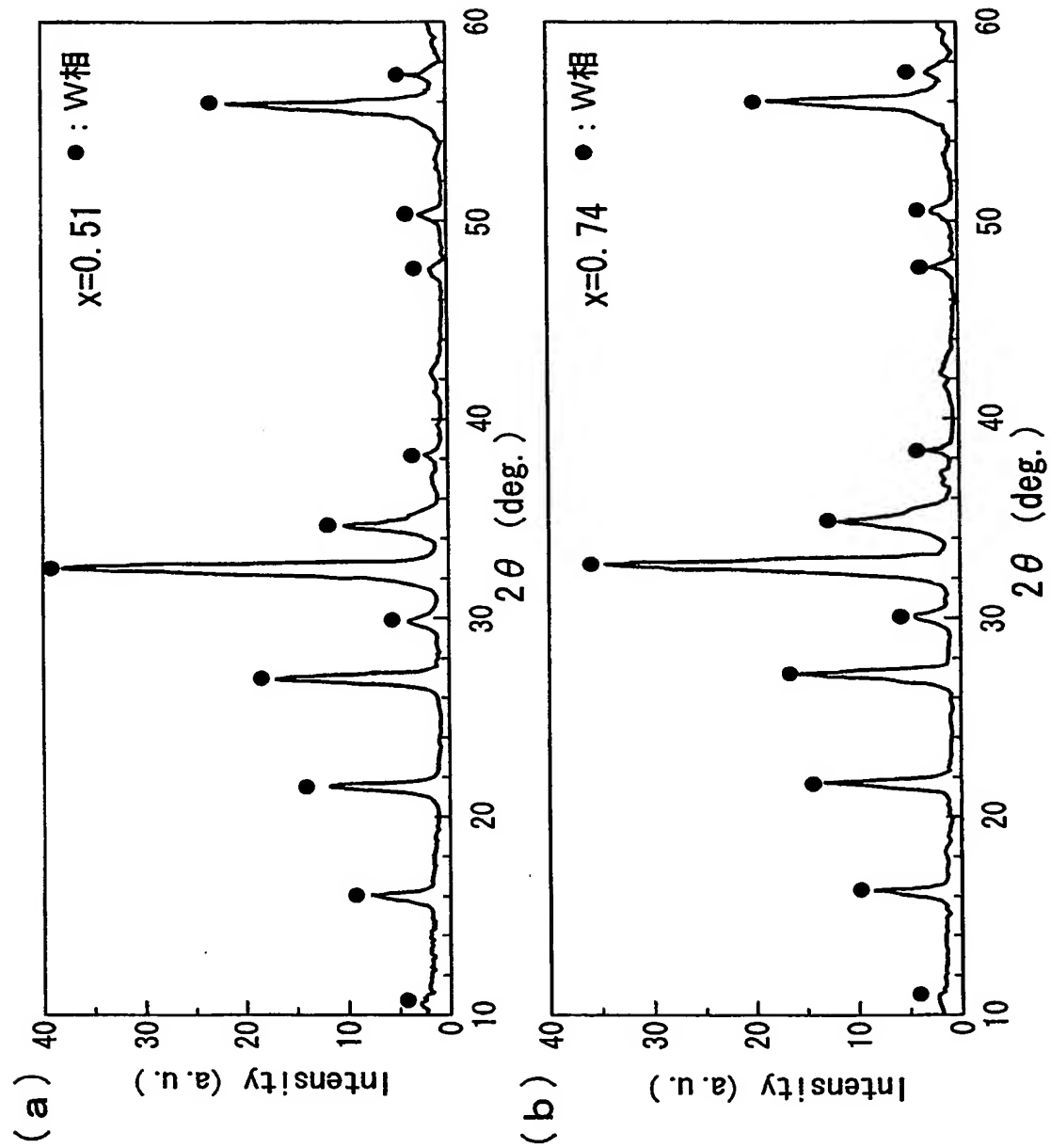
【図 3】



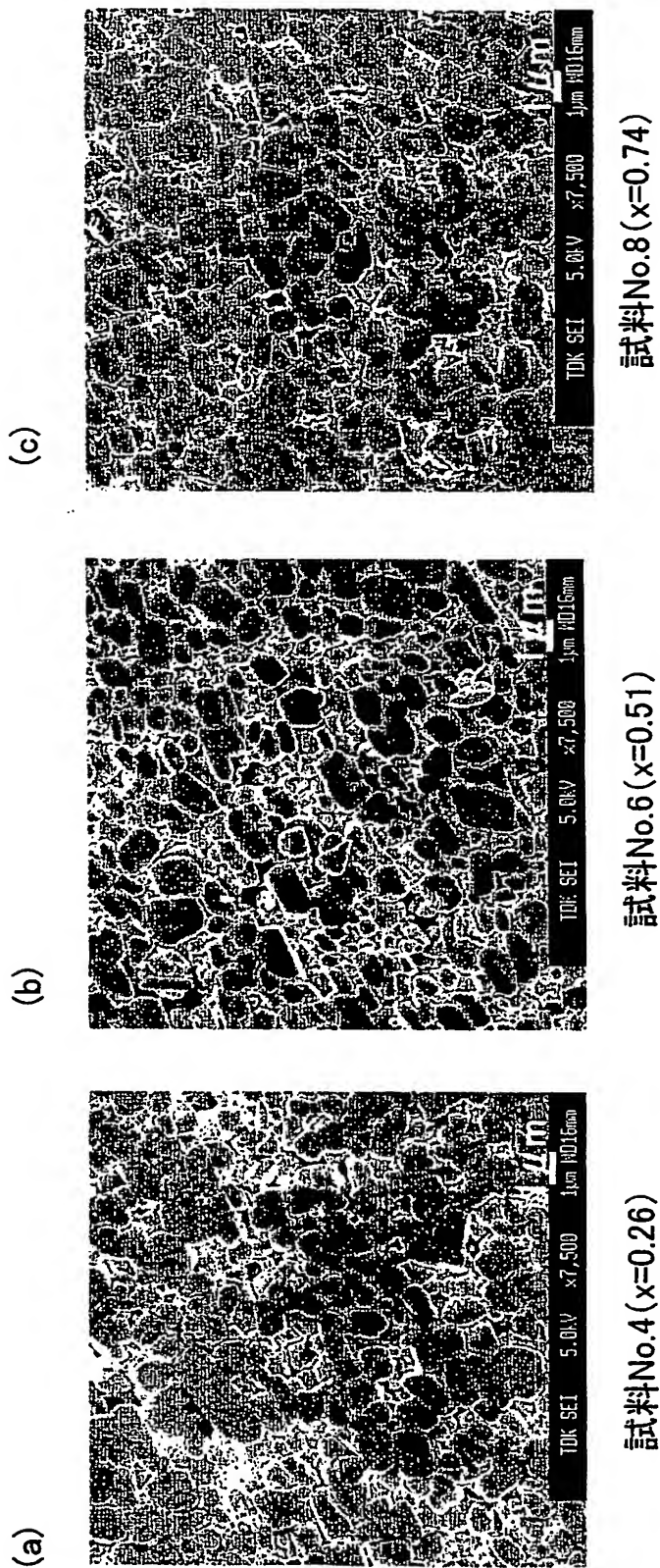
【図4】



【図 5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来よりも高い飽和磁化 $4\pi I_s$ および残留磁束密度 B_r を示すハードフェライト材料等を提供する。

【解決手段】 組成式 $AFe^{2+}_a(1-x)Zn_{ax}Fe^{3+}_bO_{27}$ (ただし、 A は Sr , Ba , Ca , Pb のうちの少なくとも 1 種以上) で表されるフェライト磁石粉末において、 $0.05 \leq x \leq 0.80$ 、 $1.7 \leq a \leq 2.2$ 、 $1.4 \leq b \leq 1.7$ とする。このように、W 型フェライトにおける Fe^{2+} サイトの一部を、一定の範囲内で Zn に置換することで、高い飽和磁化 $4\pi I_s$ が得られる。

【選択図】 図 2

特願 2003-047857

出願人履歴情報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏名

ティーディーケイ株式会社

2. 変更年月日

2003年 6月27日

[変更理由]

名称変更

住所

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏名

TDK株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.